

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 1 172 477 A1

(12)

## **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag: 16.01.2002 Patentblatt 2002/03

(51) Int Cl.7: **D21C 9/00**, D21H 11/20, D21H 17/70

(21) Anmeldenummer: 01114533.1

(22) Anmeldetag: 16.06.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK & FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte & Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 13.07.2000 DE 10033978

(71) Anmelder: Voith Paper Patent GmbH 89522 Heidenheim (DE)

(72) Erfinder:

Rheims, Jörg, Dr.
 89518 Heidenheim (DE)

 Dölle, Klaus Menasha, WI 54952 (US)

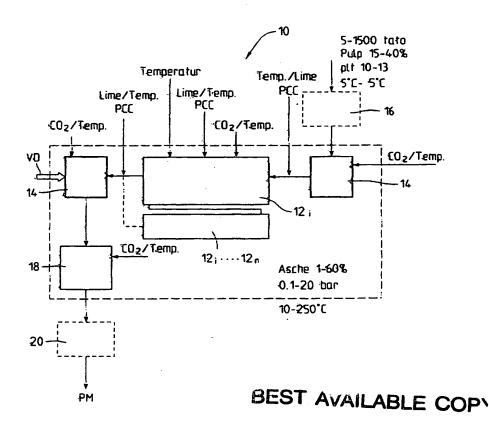
Heise, Oliver
 Menasha, WI 54952 (US)

Witek, Werner
 Appleton, WI 54911 (US)

### (54) Verfahren sowie Vorrichtung zum Beladen von Fasern mit Calciumcarbonat

(57) Bei einem Verfahren sowie einer Vorrichtung zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit Calciumcarbonat wird der Faserstoffsuspension ein Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid

enthaltendes Medium zugesetzt und die so behandelte Faserstoffsuspension in mehreren Reaktoren mit einem weiteren, reines Kohlendioxid oder Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagt. Die Reaktoren können in Reihe und/oder parallel geschaltet sein.



Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

#### Beschreibung

5

10

15

-25

30

45

55

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasem mit Calciumcarbonat durch eine chemische Reaktion. Sie betrifft ferner eine Vorrichtung der im Oberbegriff des Anspruchs 14 angegebenen Art.

[0002] Faserstoffsuspensionen der eingangs genannten Art dienen insbesondere der Papier- und/oder Kartonherstellung. Der insbesondere auch aus ökonomischen und ökologischen Gründen erforderliche schonende Umgang mit Rohstoffresourcen äußert sich bei der Papierherstellung in zunehmend niedrigeren Flächengewichten der Papierbahn sowie im teilweisen Ersatz des Faserstoffes durch Füllstoffe. Werden kostengünstigere Rohstoffe eingesetzt, so soll die Papierqualität zumindest beibehalten werden. Hierbei spielen unter anderem die Festigkeit, die optischen Eigenschaften sowie die Verarbeitbarkeit des Endproduktes eine entscheidende Rolle.

[0003] Ziel der Erfindung ist es, das Verfahren sowie die Vorrichtung der eingangs genannten Art insbesondere im Hinblick auf ein möglichst optimales Reaktionsgleichgewicht, eine möglichst optimale Reaktionsgeschwindigkeit und eine möglichst optimale Flexibilität der Produktionsleistung weiterzubilden.

[0004] Hinsichtlich des Verfahrens wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Faserstoffsuspension ein Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid enthaltendes Medium zugesetzt wird und daß die so behandelte Faserstoffsuspension in mehreren Reaktoren mit einem weiteren, reines Kohlendioxid oder Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagt wird. Bei Zusetzung eines Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid enthaltenen Mediums an die Faserstoffsuspension läuft eine chemische Reaktion mit exothermer Eigenschaft ab, wobei das Calciumhydroxid vorzugsweise in flüssiger Form (Kalkmilch) zugesetzt wird. Dies bedeutet, daß nicht unbedingt das möglicherweise in bzw. an den Faserstoffen der Faserstoffsuspension ein- bzw. angelagerte Wasser zum Start und Ablauf der chemischen Reaktion notwendig ist.

[0005] Aufgrund dieser Ausbildung wird der dem Beladen zugrundeliegende chemische Prozeß in mehrere kleine Prozesse aufgeteilt, wodurch ein optimales Reaktionsgleichgewicht, eine optimale Reaktionsgeschwindigkeit sowie eine optimale Flexibilität der Produktionsleistung erzielt wird. Dies ermöglicht eine gezielte und optimale Prüfung von Teilreaktionen, eine Zu- und/oder Abschaltung von Teilreaktoren und eine Variation der Betriebsparameter in den Teilreaktoren.

[0006] Bei dem Beladen der Fasern wird Calciumcarbonat an die benetzten Faseroberflächen eingelagert, indem dem feuchten Fasermaterial-Calciumoxid und/oder-Calciumhydroxid zugesetzt wird, wobei zumindest ein Teil davon sich mit dem Wasser der Faserstoffmenge assoziieren kann. Das so behandelte Fasermaterial wird dann mit dem reinen Kohlendioxid oder mit dem Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagt.

[0007] Dabei kann der Begriff "benetzte Faseroberflächen" alle benetzten Oberflächen der einzelnen Fasern umfassen. Damit ist insbesondere auch der Fall mit erfaßt, bei dem die Fasern sowohl an ihrer Außenfläche als auch in ihrem Innem (Lumen) mit Calciumcarbonat beladen werden.

[0008] Demnach werden die Fasern mit dem Füllstoff Calciumcarbonat beladen, wobei die Anlagerung an die benetzten Faseroberflächen durch einen sog. "Fiber Loading TM" -Prozeß erfolgt, wie er als solcher in der US-A-5,223,090 beschrieben ist. In diesem "Fiber Loading TM" -Prozeß reagiert das Kohlendioxid mit dem Calciumhydroxid zu Wasser und Calciumcarbonat.

[0009] Bei einer zweckmäßigen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist zumindest ein Teil der Reaktoren in Reihe geschaltet. Aus einem großen Reaktionsvolumen werden mehrere kleinere Reaktionsvolumina geschaffen, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird und entsprechend die Kontaktflächen der Reaktanden vergrößert werden. Weiterhin kann in vorteilhafter Weise sowohl (Kristallisations-)Prozeß gezielt beeinflußt werden als auch die Parameter für einen optimalen Reaktionsverlauf angepaßt werden.

[0010] Bei einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung ist zumindest ein Teil der Reaktoren parallel geschaltet. Damit ergibt sich außer den bereits genannten Vorteilen eine optimale Anpassungsmöglichkeit der Produktionsleistung.

[0011] Von Vorteil ist auch, wenn in parallel geschalteten Reaktoren Calciumcarbonat mit verschiedenen Kristalltypen hergestellt und vorzugsweise nach Abschluß des jeweiligen Herstellungsprozesses zusammengemischt wird. Dadurch wird eine optimale Zusammensetzung des Produkts ermöglicht.

[0012] In bestimmten Fällen ist auch eine Kombination aus einer Reihen- und einer Parallelschaltung der Reaktoren von Vorteil. Dabei kann der Parallel-Anteil auf den erforderlichen Produktionsbereich abgestimmt werden.

[0013] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0014] Im übrigen kann bei dem Beladen der Fasern mit Calciumcarbonat so vorgegangen werden, wie dies in der US-A-5,223,090 beschrieben ist. Der Inhalt dieser Druckschrift wird hiermit durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung mit aufgenommen.

[0015] Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist entsprechend dadurch gekennzeichnet, daß sie mehrere Reaktoren umfaßt, in denen die mit Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid versetzte Faserstoffsuspension mit reinem Kohlendioxid oder mit einem Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagbar ist.

#### EP 1 172 477 A1

[0016] Vorteilhafte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0017] Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert.

[0018] Die einzige Figur der Zeichnung zeigt in schematischer Darstellung eine rein beispielhafte Ausführungsform einer Vorrichtung 10 zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Faser mit Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>). Entsprechend dient diese Vorrichtung 10 der Anlagerung von Calciumcarbonat an die benetzten Faseroberflächen des Fasermaterials. Dabei kann dieses Beladen der Fasern insbesondere entsprechend dem zuvor genannten "Fiber Loading<sup>TM\*</sup>-Prozeß erfolgen.

[0019] Die Vorrichtung 10 umfaßt mehrere Reaktoren 12<sub>i</sub>, in der die mit Calciumoxid (CaO) und/oder Calciumhydroxid (Ca(OH)<sub>2</sub>) versetzte Faserstoffsuspension mit reinem Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) oder mit einem Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) enthaltenden Medium beaufschlagbar ist. Dabei können die Reaktoren 12<sub>i</sub> in Reihe und/oder parallel geschaltet sein. Es ist somit eine Reihenschaltung, eine Parallelschaltung oder eine Kombination aus einer solchen Reihen- und Parallelschaltung der Reaktoren 12<sub>i</sub> möglich. Auch wird in parallel geschalteten Reaktoren die Herstellung von Calciumcarbonat mit verschiedenen Kristalltypen und das Zusammenmischung vorzugsweise nach Abschluß des jeweiligen Herstellungsprozesses ermöglicht.

[0020] Vor und/oder nach und/oder in der Gruppe von Reaktoren 12<sub>i</sub> kann jeweils ein Fluffer 14 vorgesehen sein, in dem das Fasermaterial der Faserstoffsuspension mit dem Ziel gespalten wird, die spezifische Oberfläche des Fasermaterials derart zu vergrößern, daß die Zugänglichkeit für die Edukte an die Fasermaterialoberfläche optimiert wird. Dadurch ergibt sich eine weitergehende Verbesserung der Homogenisierung und der "Fiber Loading TM"-Prozeß wird entsprechend optimiert.

[0021] Bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel ist der erste Fluffer 14 zwischen einem Refiner 16 und wenigstens einem Reaktor 12<sub>i</sub> vorgesehen. Alternativ oder zusätzlich ist es beispielsweise auch möglich, einen solchen Fluffer 14 zwischen dem wenigstens einen Reaktor 12<sub>i</sub> und einem Tank 18 vorzusehen. Beim vorliegenden Ausführungsbeispiel folgt auf den Tank 18 wieder ein Refiner 20, wonach es zur Papiermaschine PM geht.

[0022] Über eine Druckminderungseinrichtung 38 kann das entsprechend vorbehandelte Fasermaterial 26 dann kontinuierlich oder diskontinuierlich einem oder mehreren der weiteren Aufbereitung dienenden Stoffaufläufen der betreffenden Papiermaschine 40 zugeführt werden. Die Druckminderungseinrichtung 38 kann beispielsweise ein Ventil, insbesondere Drehventil, eine Zellradschnecke, eine sektionierte Schleuse, einen Tank, eine Entspannungsvorrichtung, z.B. eine Düse oder Turbine, und/oder dergleichen umfassen.

[0023] Auch die weiteren in der Figur noch enthaltenen Angaben sind rein beispielhaft.

[0024] Beispielsweise mittels dieser Vorrichtung 10 kann somit eine Anlagerung von Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) an die benetzten Faseroberflächen des Fasermaterials erfolgen, wobei dieses Beladen der Fasern insbesondere wieder entsprechend dem zuvor genannten "Fiber Loading<sup>TM</sup>"-Prozeß erfolgen kann.

[0025] Dabei kann dem Fasermaterial das Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid (gelöschter Kalk) enthaltende Medium insbesondere so zugesetzt werden, daß zumindest ein Teil davon sich mit dem im Fasermaterial, d.h. zwischen den Fasern, in den Hohlfasem und in deren Wänden, vorhandenen Wasser assoziieren kann, wobei sich die folgende chemische Reaktion einstellt:

CaO + H<sub>2</sub>O

⇒

Ca(OH),

Löschen von gebranntem Kalk

Löschkalk

[0026] In einem jeweiligen Reaktor wird das Fasermaterial dann derart mit Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) beaufschlagt, daß Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) an die benetzten Faseroberflächen weitestgehend angelagert wird. Dabei stellt sich die folgende chemische Reaktion ein:

"Fiber Loading": Ca(OH), + CO, ⇒ CaCO, + H<sub>2</sub>O

(Calciumcarbonat + Wasser)

[0027] Unabhängig von der jeweiligen Art der betreffenden Vorrichtung sind hinsichtlich einer weiteren Optimierung des Beladungsvorgangs einzeln oder in beliebiger Kombination auch die folgenden Maßnahmen oder Merkmale von Vorteil:

10

20

30

40

45

50

#### EP 1 172 477 A1

[0028] Zur Überwachung und/oder Regelung der chemischen Reaktion kann der pH-Wert der Faserstoffsuspension gemessen werden. Dabei ist der pH-Wert vorzugsweise in einem Bereich von etwa 5,5 bis etwa 10,5 einstellbar. [0029] Der Aschegehalt der Faserstoffsuspension ist beispielsweise in einem Bereich von etwa 1,% bis etwa 70% regelbar.

- 5 [0030] Das Kohlendioxid kann insbesondere gasförmig zugeführt werden. Die Temperatur des zugeführten Kohlendioxids ist zweckmäßigerweise in einem Bereich von etwa -10° bis etwa 250°C einstellbar.

[0031] Es ist beispielsweise eine Druckregelung im Bereich von 0,1 bar bis 20 bar möglich.

[0032] Als Indikatoren für die Regelung der chemischen Reaktion können beispielsweise optische Eigenschaften, beispielsweise Weisse (Brightness), Helligkeit, Opazität, Farbort, Lichtstreuungskoeffizient, herangezogen werden.

[0033] Grundsätzlich ist es auch möglich, bei der Regelung der chemischen Reaktion als Regelgröße den pH-Wert, den Ascheanteil und/oder den Anteil an Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) heranzuziehen.

In den in der Figur 1 mit "VD" bezeichneten Bereichen ist beispielsweise auch eine Verdünnung (H<sub>2</sub>O) möglich. [0034] Auch die im folgenden genannten Maßnahmen oder Merkmale können, einzeln oder in beliebiger Kombination, einer weiteren Optimierung des Faserladeprozesses dienen:

Zufuhr von Pulp:

15

20

25

30

35

40

45

50

55

- Volumen und Massenstrom regelbar
- Temperatur regelbar in einem Bereich von etwa 5°C bis etwa 95°C
- Stoffdichte regelbar in einem Bereich von etwa 15% bis etwa 40%, vorzugsweise von etwa 20 % bis etwa 25 %
- pH-Wert regelbar von etwa 10 bis etwa 13.

#### Calciumcarbonat (CaCO) im Reaktor:

- Kristalltypen: romboedrisch, skalenoedrisch, rosettenartig, sphärisch, nadelförmig, prismenförmig, aragonitisch, plättförmig, GCC und ähnliche
- Reaktion unter etwa 0,1 bis etwa 20 bar
- Temperatur von etwa -10° bis etwa 250°C
- Verweilzeit von etwa 1 Minute bis etwa 1 Stunde

#### Fluffing:

- dient der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche
- einsetzbar vor und/oder nach und/oder in einem jeweiligen Reaktor bzw. den Reaktoren
- Spaltweite von etwa 0,1 bis etwa 100 mm, vorzugsweise einstellbar
- Energieeintrag in einen Bereich von etwa 5 kWh/t bis etwa 200 kWh/t

#### Refining:

- vor und/oder nach und/oder in einem jeweiligen Reaktor bzw. den Reaktoren bzw. dem "Fiber Loading™"-Prozeß

#### Druckbehälter oder Reaktor (\*) / Verweilpulper nach Reaktor (\*\*):

- (\*) Kristalltypen: romboedrisch, skalenoedrisch, rosettenartig, sphärisch, nadelförmig, prismenförmig, aragonitisch, plättförmig, GCC und ähnliche
- (\*) Reaktion unter etwa 0,1 bis etwa 20 bar
- (\*\*) Temperatur in einem Bereich von etwa -10° bis etwa-250°C
- (\*) pH-Wert von etwa 5,5 bis etwa 10,5 regelbar
- (\*\*) Stoffdichte etwa 0,1% bis etwa 15%
- (\*\*) CO<sub>2</sub>-Zugabe
- (\*\*) Verweilzeit

#### CaCO<sub>3</sub>-Anteil am Pulp:

Bei einem zugrundeliegenden Massenanteil von etwa 1 % bis etwa 70 % des Füllstoffs, etwa 1 % bis etwa 60
 % an den Fasern angelagerter Füllstoff, der Rest freies FLPCC in der Suspension.

#### Bezugszeichenliste

#### [0035]

- 5 10 Vorrichtung zum Beladen von Fasern
  - 12, Reaktor
  - 14 Fluffer
  - 16 Refiner
  - 18 Tank
- 10 .20 Refiner

20

·25

30

35

40

45

55

#### Patentansprüche

 Verfahren zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit Calciumcarbonat durch eine chemische Reaktion,

dadurch gekennzeichnet,

daß der Faserstoffsuspension ein Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid enthaltendes Medium zugesetzt wird und

daß die so behandelte Faserstoffsuspension in mehreren Reaktoren (12) mit einem weiteren, reines Kohlendioxid oder Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß zumindest ein Teil der Reaktoren (12) in Reihe geschaltet ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß zumindest ein Teil der Reaktoren (12<sub>i</sub>) parallel geschaltet ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

daß eine Kombination aus einer Reihen- und einer Parallelschaltung der Reaktoren (12) vorgesehen ist.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4,

dadurch gekennzeichnet,

daß in parallel geschalteten Reaktoren (12) Calciumcarbonat (CaCO) mit verschiedenen Kristalitypen hergestellt und vorzugsweise nach Abschluß des jeweiligen Herstellungsprozesses zusammengemischt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

daß zur Überwachung und/oder Regelung der chemischen Reaktion der pH-Wert der Faserstoffsuspension gemessen wird und daß dieser pH-Wert in einem Bereich von etwa 5,5 bis etwa 10,5 einstellbar ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

dadurch gekennzeichnet,

daß der Aschegehalt der Faserstoffsuspension in einem Bereich von etwa 1 % bis etwa 70 % regelbar ist.

50 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Kohlendioxid gasförmig zugeführt wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Temperatur des zugeführten Kohlendioxids in einem Bereich von etwa -20° bis etwa 100°-C einstellbar ist.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

#### EP 1 172 477 A1

#### dadurch gekennzeichnet,

daß die Weisse als Indikator für die Regelung der chemischen Reaktion herangezogen wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

\_ 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

daß der pH-Wert, der Ascheanteil und/oder der Anteil an-Calciumcarbonat als Regelgröße bei der Regelung der chemischen Reaktion herangezogen wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

gekennzeichnet durch

wenigstens einen der folgenden Schritte:

- Prüfung von Teilreaktionen
- Zu- und/oder Abschaltung von Teilreaktoren
- Variationen der Betriebsparameter in den Teilreaktoren
- 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

daß eine Druckregelung im Bereich von etwa 0,1 bar bis etwa 20 bar vorgesehen ist.

 Vorrichtung (10) zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit Calciumcarbonat-durch eine chemische Reaktion, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der hervorgehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

daß sie mehrere Reaktoren (12) umfaßt, in denen die mit Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid versetzte Faserstoffsuspension mit reinem Kohlendioxid oder mit einem Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagbar ist.

15. Vorrichtung nach Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet,

daß zumindest ein Teil der Reaktoren (12) in Reihe geschaltet ist.

16. Vorrichtung nach Anspruch 14 oder 15,

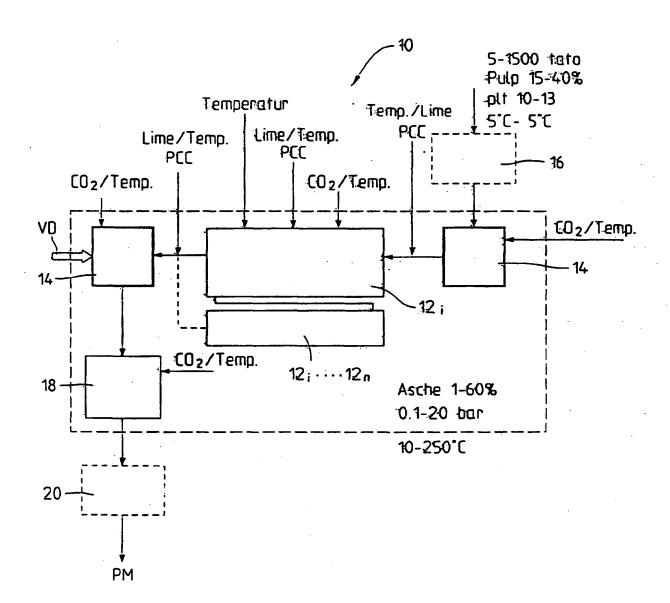
dadurch gekennzeichnet,

daß zumindest ein Teil der Reaktoren (12) parallel geschaltet ist.

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 16,

dadurch gekennzeichnet,

daß eine Kombination aus einer Reihen- und einer Parallelschaltung der Reaktoren (12) vorgesehen ist.





#### EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 01 11 4533

Kategoria	Kennzelchnung des Dokur der maßgeblich	nents mit Angabe, sowelt erforderlich, en Telle	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)	
Y,D	US 5 223 090 A (TAM 29. Juni 1993 (1993 * Spalte 7, Zeile 1 * Anspruch 1 *	-06-29)	1-17	021C9/00 021H11/20 021H17/70	
<b>X</b>	EP 0 791 685 A (MET 27. August 1997 (19 * Seite 4, Zeile 40 * Seite 5, Zeile 15 * Beispiel 1 *	97-08-27) - Zeile 55 *	1-4,6-8, 11,13-17		
Υ .	. •	•	5,.12		
Y	PETRI (FI); LESKELA 16. Januar 1997 (19 * Seite 6, Zeile 19	E MARKKU (FI))	1-17		
γ.	PATENT) 5. Januar 20		1-17	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (MACLT)	
Α	EP 0 457 235 A (OJI PAPER CO) 21. November 1991 (1991-11-21) * das ganze Dokument *		1–17	D21H D21C	
Α .	US 5 096 539 A (ALL/ 17. März 1992 (1992-	N G GRAHAM) -03-17)	-		
Der vor	liegende Recherchenbericht wurd	e für alle Patentansprüche erstellt		•	
	Recherchenori MÜNCHEN	Abschlußdetum der Recherche 17. August 2001	Naes	Proter Tund, P	
X : von b Y : von b ander	TEGORIE DER GENANNTEN DOKUI Desonderer Bedeutung allein betrachter Desonderer Bedeutung in Verbindung n ren Veröffentlichung derselben Katego vologischer Hintengrund	MENTE T : der Erfindung zugr E : älteres Pater-tdoku nach dem Anmeldung bit einer D : in der Anmeldung	unde liegende Th iment, das jedoch edatum veröffentli engeführtes Doki	eorien oder Grundsätze erst am oder icht worden ist ument	

# ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 01 11-4533

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentlamilien der im obengenannten europälschen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datel des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-08-2001

Im Recherchenberi angeführtes Patentdok		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentiamilie		Datum der Veröffentlichur
US 5223090	Α	29-06-1993	AT	158036	Г	15-09-199
			AU	650968	B B	07-07-199
			AU	1584592	? Ā	06-10-199
			86	98139	A	30-06-199
			BR	9205696	A	24-05-199
			CA	2103549	À	07-09-199
			CZ	9301830	A	13-04-199
		•	DE	69222190	D	16-10-199
			DE	<b>69222190</b>	T	26-02-199
•			€P	0690938	A	10-01-199
			£S	2107532	T	01-12-199
			FI	933789	Α	30-08-199
			HU	67632	Α	-28-04-199
			JP	3145707	8	12-03-200
		•	JP	6507944	T ·	08-09-199
			KR	213456	В	02-08-199
			MX	9200975	Α	01-09-199
•			PŁ	171323	В	30-04-199
			RO	110837	В	30-04-199
			̈́RU	2098534	·Č	10-12-199
			SK	87 <del>2</del> 93	A	06-04-199
			WO	9215754	A	17-09-199
			US	RE35460	Ε	25-02-199
EP 0791685	A	27-08-1997	FI	960774	Α	21-08-199
			AU	712365	8	04-11-199
			AU	1478197	À	-28-08-199
			CA	2198045	Α	21-08-199
			JP	9316794	Α	09-12-199
•		•	NO	970760	Α	21-08-199
			NZ	314272	Α	24-10-199
WO 9701670	Α	16-01-1997	FI	953238		30-12-199
			AU	699733	В	10-12-1998
			AU	6227096	Α.	30-01-199
			CA	,	A	16-01-1997
			ΈP	0835343	Α	15-04-1998
			JP	11508331	T	21-07-1999
			NZ	311044	Α	28-07-1998
				2001000063		29-03-2001
			US	6251222	8	26-06-2001
EP 0969141	` <b>A</b>	05-01-2000	DE	19828952	A	05-01-2000
			US 	6264794	В	24-07-2001
EP 0457235	A	21-11-1991	JР	4024299	Δ	28-01-1992

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Arntsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**EPO FORM PO461** 

#### ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 01 11 4533

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der Im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten - Patentdokumente angegeben.

Patentiokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datel des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-08-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentli <b>chung</b>	Mitglied(er) der Patentiamilie		Oatum der Veröffentlichung	
ΕP	0457235	A		JP	4057964 A	25-02-199
			•	DE	69125050 D	17-04-1997
				DE	69125050 T	16-10-1997
				ÐE	69131108 D	12-05-1999
				ÐE	69131108 T	25-11-1999
				€P	0643166 A	15-03-1999
				US	5122230 A	16-06-1992
				US	5158646 A	27-10-1992
US	5096539	A	17-03-1992	AT	111988 T	15-10-1994
				AU	61417 <b>90</b> A	22-02-1991
				*CA	2063567 A	25-01-1991
				DE	69012821 D	27-10-1994
				DE	69012821 T	16-02-1999
				EP	0484398 A	13-05-1992
				FI	100196 B	15-10-1997
				JP	31522 <b>95</b> A	28-05-1991
	•			NO	177542 B	26-06-1995
				WO	9101409 A	07-02-1991

EPO FORM POAST

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
☐ other:

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.